

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08F 2/04, A61K 7/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/05273 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Februar 2000 (03.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04869 (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juli 1999 (12.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 33 285.8 24. Juli 1998 (24.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILDEBRANDT, Volker [DE/DE]; Am Brunnengarten 23, D-68169 Mannheim (DE). BREEDE, Knut [DE/DE]; Weissbirkenkamp 10, D-22391 Hamburg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POWDER-SHAPED CROSS-LINKED POLYMERIZATES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PULVERFÖRMIGEN VERNETZTEN POLYMERISATEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing powder-shaped polymerizates by the radically initiated polymerization of monoethylenically unsaturated monomers selected from the group of monoethylenically unsaturated carboxylic acids, the amides and esters thereof, of N,N-diallyl amines and of N-vinyl monomers, or of mixtures of these monomers in the presence of cross-linking agents while using supercritical carbon dioxide as an inert solvent. The inventive method is characterized in that liquid carbon dioxide is firstly brought to the supercritical state in the reaction chamber by increasing the pressure to pressures greater than 73 bar and at a reaction temperature of up to 100 °C. The feed materials are then added in a dosed manner.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und Estern, der N,N-Diallylamine und der N-Vinyl-monomeren, oder von Mischungen dieser Monomere in Gegenwart von Vernetzern unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid als inertes Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man zunächst flüssiges Kohlendioxid im Reaktionsraum durch Druckerhöhung auf Drücke von über 73 bar in den überkritischen Zustand und auf eine Reaktionstemperatur von bis zu 100 °C bringt, und dann die Einsatzstoffe zudosiert.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen vernetzten Polymerisaten

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten durch radikalische Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren in über-

10 kritischem Kohlendioxid, gegebenenfalls in Gegenwart von Vernetzern und Radikale bildenden Substanzen sowie die Verwendung der Polymerisate.

Es ist allgemein bekannt, überkritisches Kohlendioxid als

15 Lösungsmittel bei der Herstellung von Polymerisaten durch radikalische Polymerisation einzusetzen. So wird beispielsweise in der EP-A 220 603 ein Verfahren zur Herstellung von unvernetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von N-Vinyl-Monomeren und/oder ethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern durch

20 radikalische Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid beschrieben. In der EP-A 239 035 ist die Herstellung von vernetzten pulverförmigen Polymerisaten auf Basis von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und/oder Estern durch Polymerisation in überkritischem Kohlendioxid beschrieben. Bei

25 den bekannten Verfahren wird im allgemeinen die Reaktionsmischung und flüssiges Kohlendioxid in einem Druckgefäß vorgelegt und dann durch Temperatur- und Druckerhöhung der überkritische Zustand herbeigeführt. Nachteilig ist daran jedoch, daß aufgrund uneinheitlicher Löslichkeiten der Monomeren und Vernetzer im Lösungsmittel Produkte mit uneinheitlicher Morphologie oder uneinheitlicher chemischer Zusammensetzung entstehen können. In einzelnen Fällen kann es zu einer unerwünschten Massepolymerisation der

30 Einsatzstoffe kommen, bevor die Substanzen gelöst sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren für

35 die Herstellung vernetzter Polymerisate zu finden.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten durch radikalisch initiierte Polymerisation von monoethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der

40 Gruppe der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und Estern, der N,N-Diallylamine und der N-Vinylmonomere, oder Gemischen dieser Monomeren, in überkritischem Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man zunächst das Kohlendioxid im Reaktions-

45 raum durch Druckerhöhung auf Drücke von oberhalb 73 bar und Temperaturen größer 31°C in den überkritischen Zustand und

Radikale zerfallende Initiatoren, die bei den jeweils gewählten Temperaturen Halbwertzeiten von weniger als 3 Stunden besitzen. Falls die Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt wird, indem man die Monomeren zunächst bei einer niedrigeren Temperatur anpolymerisiert und anschließend bei einer deutlich höheren Temperatur auspolymerisiert, so verwendet man zweckmäßigerweise mindestens zwei unterschiedliche Initiatoren, die in dem jeweils gewählten Temperaturbereich eine ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit haben.

10

Bezogen auf 100 Gew.-Teile der Monomerenmischung verwendet man 100 bis 3000, vorzugsweise 200 bis 1500 Gew.-Teile Kohlendioxid. Es ist vorzugsweise wasserfrei. Die Polymerisationsreaktion kann diskontinuierlich oder auch kontinuierlich unter Durchmischung der Reaktionspartner in entsprechend ausgelegten Druckapparaten durchgeführt werden. Um die bei der Polymerisation entstehende Wärme abzuführen, ist es wünschenswert, daß die Druckapparaturen über ein Kühlsystem verfügen. Sie müssen selbstverständlich ebenso auch beheizbar sein, um die Reaktionsmischung auf die jeweilige für die Polymerisation gewünschte Temperatur zu erhitzen. Die Druckapparaturen sollten über Mischeinrichtungen verfügen, z.B. Rührer (Blatt-, Impeller-, Mehrstufenimpuls- gegenstrom-, Wendel-Rührer) oder Schaufeln.

25 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich pulverförmige vernetzte oder unvernetzte Polymerisate der folgenden Zusammensetzung herstellen:

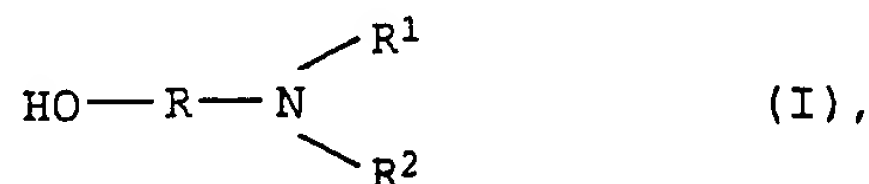
(a) 60 bis 99,99 Gew.-% eines monoethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden und/oder deren Estern mit Aminoalkoholen, der N-N-Diallylamine und N-Vinylmonomeren oder Mischungen dieser Monomeren,

35 (b) 0 bis 10, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-% eines mindestens zwei ethylenisch ungesättigten vernetzend wirkenden Monomeren, und

(c) 0 bis 30 Gew.-% weiterer radikalisch polymersierbarer monoethylenisch ungesättigter Monomeren.

Als Monomeren der Gruppe (a) kommen zunächst monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren in Betracht. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₅-Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinyllessigsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, alpha-Methylcrotonsäure, alpha-Ethylacrylsäure, Dimethylacrylsäure, alpha-Chloracrylsäure und

Vinylmilchsäure. Ebenfalls geeignet sind die Amide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid, Crotonsäureamid und Itaconsäureamid. Zu den Monomeren der Gruppe (a) gehören außerdem Ester aus monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Aminoalkoholen der Formel (I)



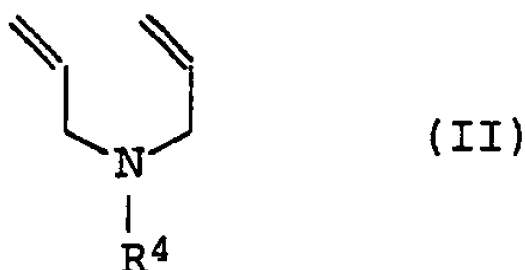
10 in der R = C₂- bis C₆-Alkylen,

R¹, R² = H, CH₂, C₂H₅, C₃H₇ bedeutet. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um Di-C₁- bis C₃-Alkylamino-C₂- bis C₈-alkylacrylate bzw. -methacrylate. Einzelne Vertreter dieser Monomeren sind beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dipropylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutylacrylat, Dimethylaminobutylmethacrylat, Dimethylaminoneopentylacrylat, Dimethylaminoneopentylmethacrylat und Dimethylaminohexylacrylat.

20

Weiterhin eignen sich N,N-Diallylamine der allgemeinen Formel (II),

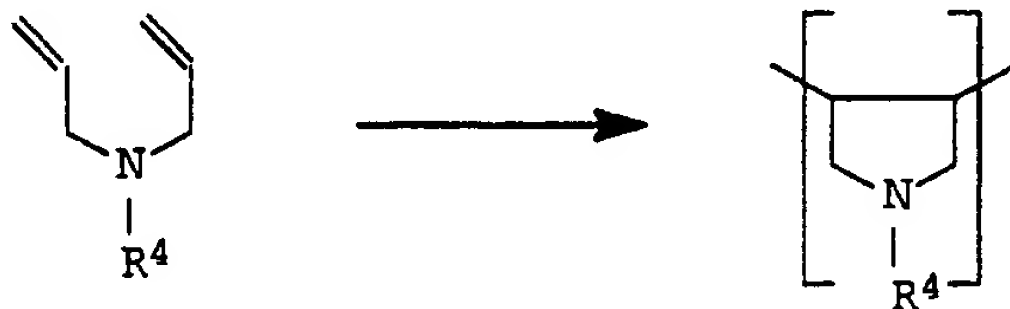
25



30 worin R⁴ für einen C₁-C₂₄-Alkylrest steht, bevorzugt N,N-Diallyl-N-methylamin.

Solche Diallylamine reagieren unter den erfindungsgemäßen Polymerisationsbedingungen unter Ringschluß:

35



40

Von den Monomeren der Gruppe (a) verwendet man vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und/oder Methacrylamid. Verwendet man als Monomer (a) Acrylsäure, so erhält man durch Copolymerisation mit den Monomeren der Gruppe (b) eine vernetzte Polyacrylsäure, entsprechend liefert der Einsatz von Acrylamid als Monomer der Gruppe (a) vernetzte Polyacrylamide. Setzt

man als Monomere der Gruppe (a) Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamid ein, so erhält man bei der Copolymerisation vernetzte Copolymerisate aus Acrylamid und Acrylsäure. Eine weitere Variation der vernetzten Copolymerisate wird dadurch möglich, 5 daß man entweder Acrylsäure zusätzlich in Gegenwart von Dimethylaminoethylacrylat oder Acrylamid in Gegenwart von Dimethylaminoethylacrylat zusammen mit den Monomeren (b) und gegebenenfalls den Monomeren der Gruppe (c) der Copolymerisation unterwirft. Da die Monomeren der Gruppe (a) in jedem beliebigen Verhältnis mit- 10 einander copolymerisierbar sind, ergibt sich eine Vielfalt von Variationsmöglichkeiten bezüglich der Zusammensetzung der vernetzten Copolymerisate.

Weiterhin eignen sich als Monomere (a) N-Vinylmonomere wie 15 N-Vinyllactame, beispielsweise N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbonsäureamide, die sich von gesättigten C₁- bis C₆-Carbonsäuren ableiten z.B. N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methyl-propionamid, N-Vinylbutyr- 20 amid oder N-Vinylcapronamid sowie N-Vinylimidazol und 2-Methyl-N-vinylimidazol.

Geeignete Vernetzer (Monomere (b)) sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zwei- 25 wertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

30 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl- 35 pentan-1,5-diol, 2,5-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglykolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 40 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homo- 45 polymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen einge-

baut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose, Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Ebenso können als Vernetzer Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure verwendet werden.

Geeignet sind außerdem geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinyltoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuren, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

Ferner sind Triallylamin und Triallylmonoalkylammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

- 5 Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff.

10

Geeignet sind auch Alkylenbisacrylamide wie Methylenbisacrylamid und N,N'-(2,2-)butan und 1,1'-bis-(3,3'-vinylbenzimidazolth-2-on)1,4-butan.

- 15 Andere geeignete Vernetzer sind beispielsweise Alkylenglykoldi-(meth)acrylate wie Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykolacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolacrylat, Diethylenglykolmethacrylat, Vinylacrylat, Allylacrylat, Allylmethacrylat, Divinyldioxan, 20 Pentaerythrittriallylether sowie Gemische der Vernetzer.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

- 25 Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylalkylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylen- 30 oxiden oder mehrwertige Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester 35 von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin.

- Der Vernetzer ist vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich. Ist die Löslichkeit des Vernetzers im Reaktionsmedium gering, so kann 40 er in einem Monomeren oder in einer Monomerenmischung gelöst werden oder aber in einem Lösungsmittel gelöst zudosiert werden, das sich mit dem Reaktionsmedium mischt. Besonders bevorzugt sind solche Vernetzer, die in der Monomermischung löslich sind.

- 45 Durch den Gehalt an Vernetzer kann die Lösungsviskosität der erfindungsgemäßen Polymere in weitem Maße beeinflusst werden.

Zur Modifizierung der vernetzten Copolymerisate kann man bei der Copolymerisation andere ethylenisch ungesättigte Monomere einsetzen. Zu der Gruppe von Monomeren (c) gehören beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure- und Methacrylsäure-
5 ester, die sich von einwertigen C₁- bis C₁₈-Alkoholen ableiten, Hydroxy-C₂- bis C₄-Alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Vinylester, 2-Acrylamido-2-methylpropyl-sulfonsäure und/oder Vinylphosphorsäure. Außerdem eignen sich Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit Fettalkoholethoxy-
10 laten und Fettalkoholpropoxylaten, wobei die Fettalkoholkomponente 10 bis 20 C-Atome besitzt und der Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidanteil 1 bis 20 mol-% beträgt. Solche Alkoholkomponenten werden beispielsweise dadurch erhalten, daß man C₁₀- bis C₂₀-Fettalkohole mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid umsetzt und die
15 dabei erhaltenen alkoxylierten Fettalkohole mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäure verestert. Der Einsatz dieser Comonomeren ergibt vernetzte Copolymerisate, die eine hohe Elektrolytbeständigkeit aufweisen. Die Monomeren der Gruppe (c) werden in einer Menge von 0 bis 30, und vorzugsweise bis 15 Gew.-% eingesetzt. Sofern
20 sie für die Modifizierung der Copolymerisate aus (a) und (b) verwendet werden, beträgt die untere Grenze 5 Gew.-%, bezogen auf die Monomerenmischung. Die Summe der Prozentangaben für die Monomeren (a), (b) und (c) beträgt in allen Fällen 100 %. Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure sind beispielsweise Methylacrylat,
25 Ethylacrylat, Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat und die Acrylsäureester der isomeren Butylalkohole. Als Hydroxy-C₂-bis-C₄-alkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure kommen beispielsweise Hydroxy ethylacrylate, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmeth-
30 acrylat, Hydroxypropylmethacrylat sowie Hydroxybutylmethacrylat in Betracht. Von den Vinylestern werden vorzugsweise Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt. Weitere geeignete Monomere sind Olefine wie Ethylen oder Propylen, Styrol sowie Alkylethylen-glykolacrylate oder -methacrylate mit 1 bis 50 Ethylenglykol-
35 einheiten.

Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können wasserlösliche und wasserunlösliche Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder
40 Ammoniumperoxidisulfate, Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), tert.-Butylperoxineodecanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid oder
45 2,2'-Azo-bis-(2-methylbutyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butyl-

hydroperoxid/Natriumdisulfit, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfanat. Die Initiatoren können in den üblichen Mengen eingesetzt werden, beispielsweise 0,05 bis 7 Gew.-%, bezogen auf die Menge der zu polymerisierenden Monomeren.

5

Durch die Mitverwendung von Redox-Coinitiatoren, beispielsweise Benzoin, Dimethylanilin sowie organisch löslicher Komplexe und Salze von Schwermetallen, wie Kupfer, Kobalt, Mangan, Nickel und Chrom oder insbesondere Eisen, können die Halbwertzeiten der genannten Peroxide, besonders der Hydroperoxide, verringert werden, so daß beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von 5 ppm Kupfer-II-Acetylacetonat bereits bei 100°C wirksam ist.

Bevorzugt werden schwer wasserlösliche oder wasserunlösliche Initiatoren eingesetzt.

Die Polymerisation kann gegebenenfalls auch in Gegenwart von Polymerisationsreglern durchgeführt werden, um das Molekulargewicht der Polymerisate zu regeln. Sofern man besonders niedrige molekulare Copolymerisate herstellen will, setzt man höhere Mengen an Polymerisationsreglern ein, während man für die Herstellung von hochmolekularen Copolymerisaten nur geringe Mengen an Polymerisationsreglern verwendet bzw. in Abwesenheit dieser Stoffe arbeitet. Geeignete Polymerisationsregler sind beispielsweise 2-Mercapto-ethanol, Mercaptopropanole, Mercaptobutanole, Thioglykolsäure, N-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, Thiophenol, Mercaptopropionsäure, Allylalkohol und Acetaldehyd. Die Polymerisationsregler werden, bezogen auf die eingesetzten Monomeren, in einer Menge von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate eignen sich zur Verwendung als Viskositätsmodifizier (Emulgatoren und Dispergierhilfsmittel), als W/O- und O/W-Emulgatoren sowie allgemein als Prozeßhilfsmittel, Veredelungshilfsmittel oder als Superabsorber, weiterhin als Waschmittelzusätze wie Inkrustations- und Farbübertragungsinhibitoren, als Retentionshilfsmittel bei der Papierherstellung, als Flockungsmittel bei der Wasseraufbereitung oder zum Einsatz im Bereich der Lebensmitteltechnologie, beispielsweise als Filtrierhilfsmittel oder Komplexbildner.

Die Polymerisate eignen sich insbesondere auch als Verdicker und Gelbildner in kosmetischen Formulierungen, vor allem haar- kosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmitteln

10

für Dauerwellen, 'Hot-Oil-Treatment'-Präparate, Festigerlotionen oder Haarsprays, insbesondere in Conditionern.

Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen

- 5 Zubereitungen als Spray, Schaum, Gel, Gelspray oder Mousse appliziert werden.

Weiterhin eignen sich die Polymerisate auch als Hilfsmittel in pharmazeutischen Formulierungen, beispielsweise als Tabletten-

- 10 sprengmittel.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymerisate sind weiße, frei-fließende Pulver mit einheitlicher Morphologie, die praktisch keine Neigung zur Klebrigkeit aufweisen.

15

Beispiele

Allgemeine Vorschrift

- 20 In einem Autoklaven wurde Kohlendioxid vorgelegt und durch Druck- und Temperaturerhöhung in den überkritischen Zustand und auf Reaktionstemperatur gebracht. Anschließend wurden die Einsatzstoffe als Mischung in einem einzigen Zulauf innerhalb von 10 min zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde mit 600 Upm gerührt. Die
- 25 Verweilzeit im Reaktor betrug 10 Stunden. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und entspannt. Man erhielt lockere, weiße Pulver, die keine Neigung zur Aggregation aufwiesen, mit Teilchengrößen im Bereich von 10 bis 500 µm.
- 30 Die jeweilige Zusammensetzung und die Reaktionsbedingungen sind in der nachstehenden Tabelle angegeben. Die Mengenangaben für die Peroxo-Radikalstarter beziehen sich jeweils auf 75 gew.-%ige Lösungen in Aliphaten.

35

40

45

Tabelle

Bei- spiel	Zusammensetzung	Druck bei Reaktion [bar]	Reaktions- temperatur [°C]
1	330 g Acrylsäure 2,5 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) 1,65 g Pentaerythrittriallylether 2611 g Kohlendioxid	53	155
2	300 g Acrylsäure 1,50 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) 1,50 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) 3,00 g Pentaerythrittriallylether 2424 g Kohlendioxid	60	162
3	200 g Acrylsäure 2,0 g Stearylmethacrylat 4,0 g Tertiärbutylperoxiethylhexanoat 2,0 g Pentaerythrittriallylether 1857 g Kohlendioxid	80	165
4	15,0 g Acrylsäure 0,15 g 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) 190 g Kohlendioxid	40	160
5	13,5 g Vinylpyrrolidon 1,5 g Vinylimidazol 0,15 g Divinylethylenharnstoff 0,14 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) 116 g Kohlendioxid	60	127

Bei- spiel	Zusammensetzung	Druck bei Reaktion [bar]	Reaktions- temperatur [°C]
6	15,0 g Vinylpyrrolidon 0,15 g Divinylethylenharnstoff 0,14 g 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) 135 g Kohlendioxid	140	60
7	15 g N-Vinylpyrrolidon 0,15 g tert.-Butylperoxineodecanoat 0,15 g Divinylethylenharnstoff 140 g Kohlendioxid	140	60
8	1,5 g N-Vinylimidazol 13,5 g N-Vinylpyrrolidon 0,15 g tert.-Butylperoxineodecanoat 0,15 g Divinylethylenharnstoff 116,5 g Kohlendioxid	120	60
9	1,5 g N-Vinylimidazol 13,5 g N-Vinylpyrrolidon 0,15 g tert.-Butylperoxineodecanoat 0,075 g Divinylethylenharnstoff 90,3 g Kohlendioxid	110	60

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von pulverförmigen Polymerisaten
5 durch radikalisch initiierte Polymerisation von mono-
ethylenisch ungesättigten Monomeren, ausgewählt aus der
Gruppe der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren
Amiden und Estern, der N,N-Diallylamine und der N-Vinyl-mono-
10 meren, oder von Mischungen dieser Monomere, gegebenenfalls in
Gegenwart von Vernetzern unter Verwendung von überkritischem
Kohlendioxid als inertem Verdünnungsmittel, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man zunächst Kohlendioxid im Reaktionsraum
durch Druckerhöhung auf Drücke von über 73 bar in den über-
15 kritischen Zustand und auf eine Temperatur von 31°C bis zu
100°C bringt, und dann die Einsatzstoffe zudosiert.
 2. Verwendung der Polymerisate, erhältlich gemäß dem Verfahren
nach Anspruche 1, als Hilfsmittel in kosmetischen oder
20 pharmazeutischen Formulierungen.
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04869

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F2/04 A61K7/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfung (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfung gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CA 1 274 942 A (BASF) 2. Oktober 1990 (1990-10-02) Anspruch 1: Beispiele 1-3 ---	1
A	EP 0 239 035 A (BASF) 30. September 1987 (1987-09-30) in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. September 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04869

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(en) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CA 1274942 A	02-10-1990	KEINE	
EP 239035 A	30-09-1987	DE 3609829 A	24-09-1987
		AT 54319 T	15-07-1990
		CA 1329678 A	17-05-1994
		JP 62232413 A	12-10-1987
		US 4748220 A	31-05-1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/04869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F2/04 A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CA 1 274 942 A (BASF) 2 October 1990 (1990-10-02) claim 1; examples 1-3	1
A	EP 0 239 035 A (BASF) 30 September 1987 (1987-09-30) cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 September 1999

Date of mailing of the international search report

05/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04869

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CA 1274942	A	02-10-1990	NONE	
EP 239035	A	30-09-1987	DE 3609829 A	24-09-1987
			AT 54319 T	15-07-1990
			CA 1329678 A	17-05-1994
			JP 62232413 A	12-10-1987
			US 4748220 A	31-05-1988